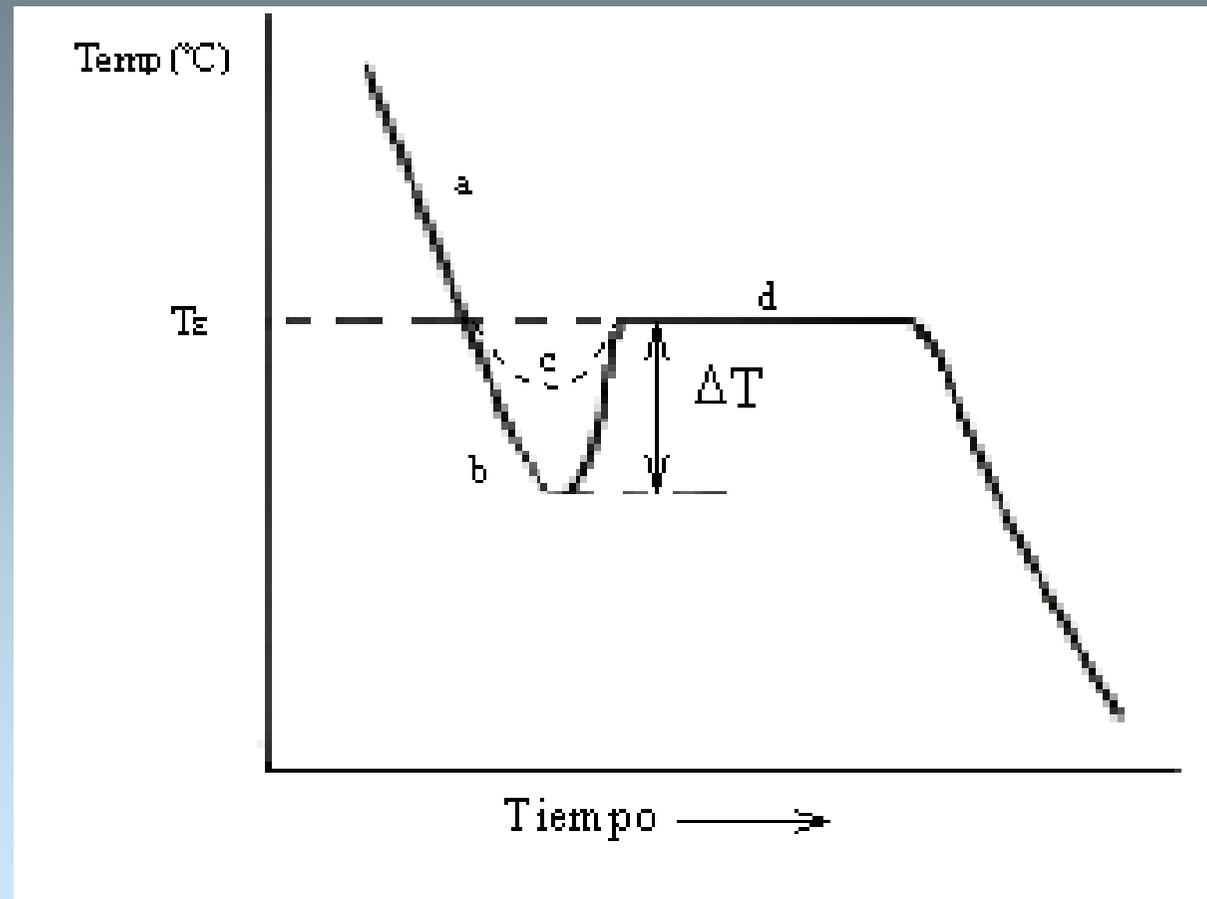


Solidificación de un metal puro



Nucleación y Crecimiento

- La transformación de líquido a sólido ocurre en dos etapas. La primera, es la nucleación de la fase sólida en la fase líquida, donde se genera una superficie sólido-líquido que tiene una energía de superficie (energía por unidad de superficie) y, la segunda, se refiere al crecimiento de estos núcleos a medida que desciende la temperatura. Por lo tanto, durante la solidificación coexisten ambas fases, sólida y líquida.
- La relación entre las velocidades de nucleación y crecimiento determinará la forma y el tamaño de los granos del sólido resultante.

Nucleación y Crecimiento

- Podemos definir la nucleación como la formación de una nueva fase en un punto dado del sistema. en el caso de la solidificación , esto corresponde a la formación de un pequeño cristal rodeado de un liquido. Una vez formados los núcleos , un cierto grupo de ellos crecerá.

Podemos distinguir dos tipos de nucleación, estas son:

Nucleación homogénea

Nucleación Heterogénea

Nucleación homogénea

- Se considera en primer lugar la nucleación homogénea, por que es el caso mas simple de la nucleación. La nucleación homogénea se da en el liquido fundido cuando el metal proporciona por si mismo los átomos para formar el núcleo. Cuando se enfría un metal puro por debajo de su temperatura de equilibrio de solidificación en un grado suficiente, se crean numerosos núcleos homogéneos por movimiento lento de átomos que se mantienen juntos. La nucleación homogénea requiere habitualmente un elevado grado de subenfriamiento. Para que un núcleo estable pueda transformarse en un cristal debe alcanzar un tamaño crítico.

Nucleación homogénea

Pero

- Que es un Núcleo?
- Cual es el Tamaño Critico?
- Por que se produce el Subenfriamiento?

Nucleación homogénea

- Un núcleo es un conjunto de átomos que han sobrepasado un nivel de energía que les permite mantenerse mantener su ordenamiento dentro del líquido. Este conjunto de átomos no podrá mantenerse unidos a menos que alcance un cierto tamaño. Ahora bien, de que depende entonces el tamaño necesario para formar el núcleo?

Nucleación homogénea

- Dependerá de las energías involucradas en la propia nucleación.
Para la nucleación Homogénea deben considerarse dos tipos de cambios de energías:

Energía libre volumétrica (o global) liberada por la transformación de líquido a sólido

Energía libre superficial requerida para formar las nuevas superficies sólida de las partículas solidificadas.

Cuando un metal líquido se enfría por debajo de su temperatura de solidificación de equilibrio, la energía motriz para la transformación de líquido a sólido es la diferencia de entre la energía libre volumétrica del líquido y del sólido, sin embargo, hay una energía que se opone a la formación de núcleos que es la energía requerida para formar la superficie de estas partículas.

El cambio de energía libre total para la formación de un núcleo esférico de radio r formado por enfriamiento de un metal puro esta expresado según:

Nucleación homogénea

$$\Delta G_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

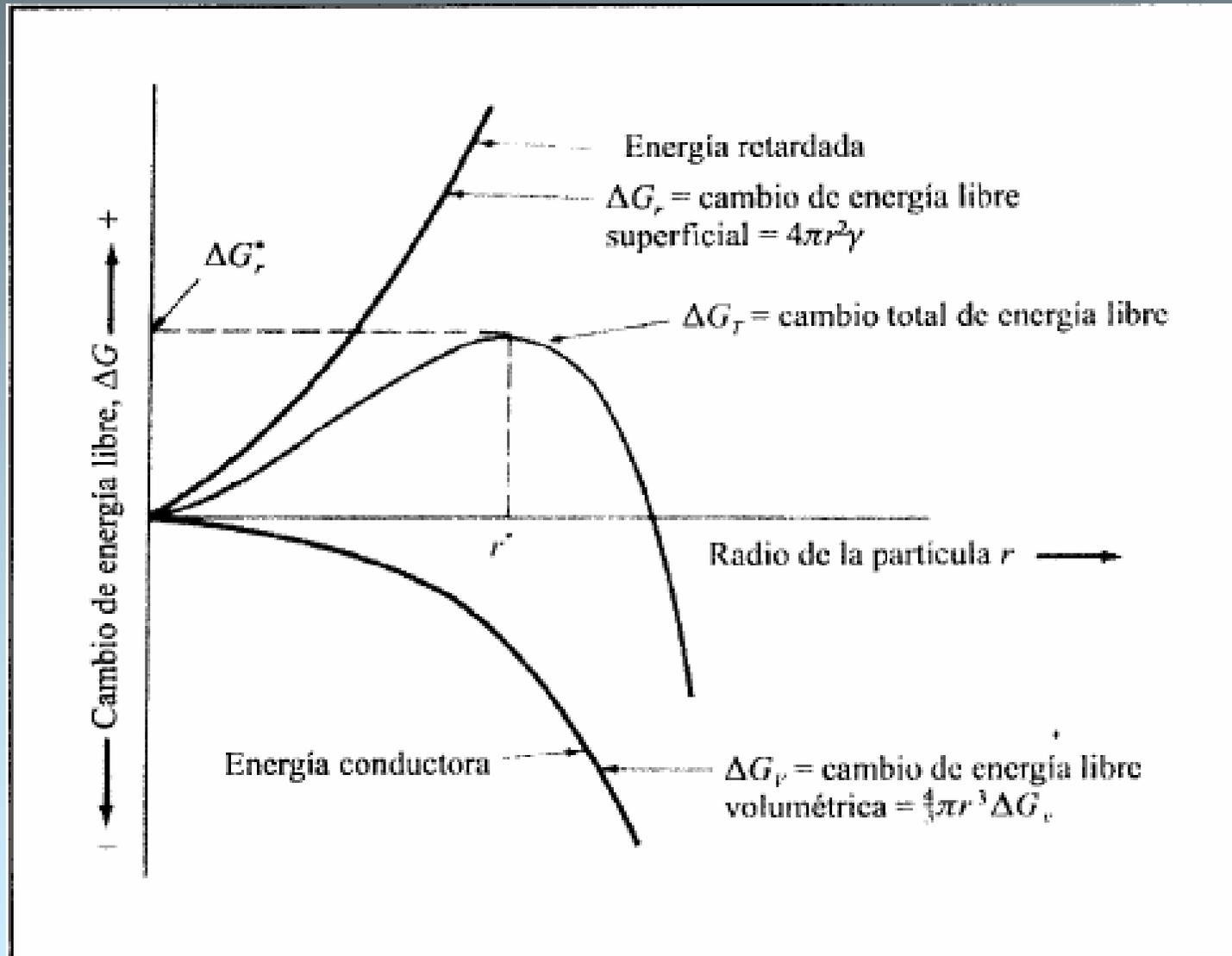
donde ΔG_T = cambio de energía libre total

r = radio del embrión o núcleo

ΔG_v = cambio de energía libre volumétrica

γ = energía libre superficial específica

Nucleación homogénea



Nucleación homogénea

- De acuerdo al grafico podemos ver que el radio critico dependerá de las energías de volumen y superficie, pudiéndose obtener la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta G_T)}{dr} &= \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \right) = \\ &= \frac{12}{3} \pi r^{*2} \Delta G_v + 8\pi r^* \gamma = 0 \quad \text{o} \quad r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \end{aligned}$$

Pero también es posible relacionar el radio critico con el subenfriamiento, de la siguiente manera:

$$r^* = -\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_s \Delta T}$$

Nucleación homogénea

- Es importante considerar el Subenfriamiento, no solo por que , como hemos visto anteriormente influye en la nucleación, si no por que también representa una variación de la temperatura de solidificación importante, como se puede observar en la siguiente tabla:

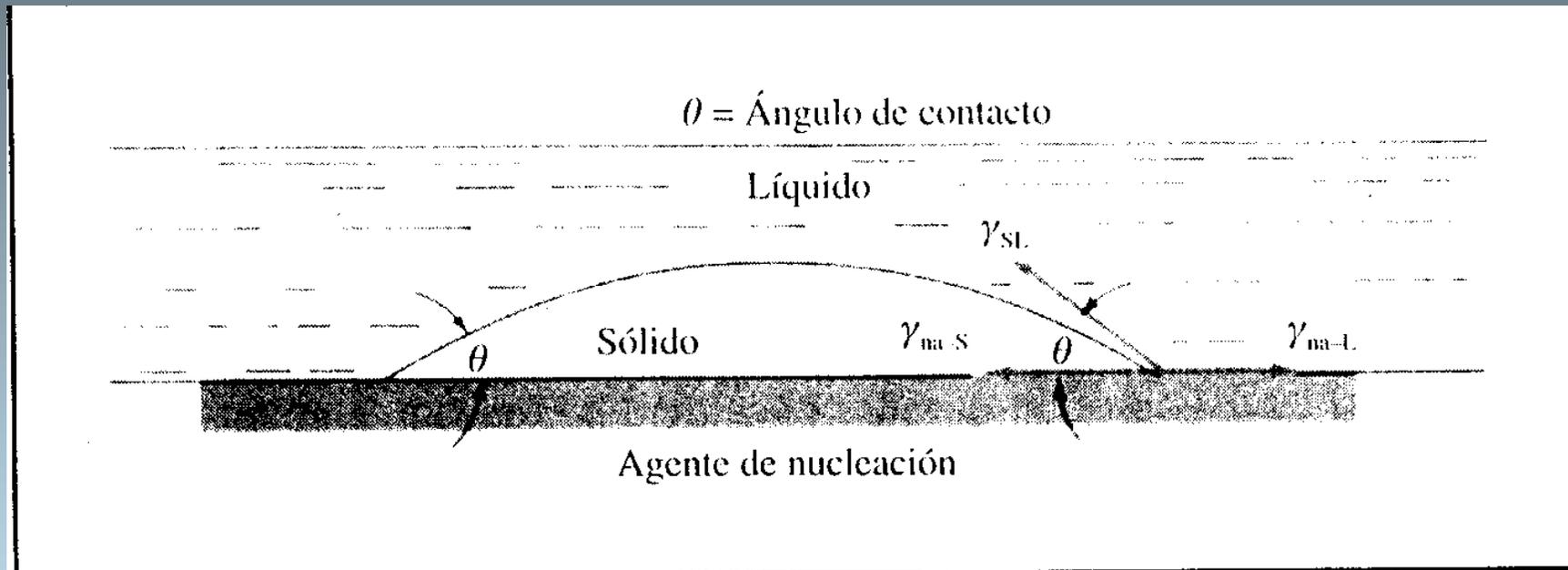
Metal	Temperatura de solidificación		Calor de fusión, J/cm ³	Energía superficial, J/cm ²	Máximo subenfriamiento observado ΔT (°C)
	°C	K			
Pb	327	600	- 280	$33,3 \times 10^{-7}$	80
Al	660	933	-1.066	93×10^{-7}	130
Ag	962	1.235	-1.097	126×10^{-7}	227
Cu	1.083	1.356	-1.826	177×10^{-7}	236
Ni	1.453	1.726	-2.660	255×10^{-7}	319
Fe	1.535	1.808	-2.098	204×10^{-7}	295
Pt	1.772	2.045	-2.160	240×10^{-7}	332

Nucleación Heterogénea

- Es la nucleación que tiene lugar en un líquido sobre la superficie del recipiente que lo contiene, impurezas insolubles, u otros materiales estructurales que disminuyan la energía libre requerida para formar un núcleo estable. Esta nucleación es la que ocurre en operaciones de fundición industrial, normalmente varía entre 0.1 y 10 °C el subenfriamiento.

para que esta se produzca, el agente de nucleación sólido debe ser mojado por el metal líquido, además el líquido debiera poder solidificar fácilmente sobre el agente de nucleación. la nucleación heterogénea tiene lugar sobre el agente de nucleación por que la energía superficial para formar un núcleo estable sobre este material es mas baja que si el núcleo se formara sobre el propio líquido puro, al ser menor, el cambio de energía libre total para la formación de un núcleo estable deberá ser también menor y el tamaño del radio crítico del núcleo será menor, y es por esto que se requiere de un menor subenfriamiento para producir un núcleo estable por nucleación heterogénea.

Nucleación Heterogénea



La figura muestra un agente de nucleación siendo mojado por el metal líquido, siendo esta la génesis de la nucleación heterogénea.

Crecimiento de los Núcleos

Crecimiento estable e inestable de cristales metálicos

- La forma de crecimiento de un sólido en un líquido depende del gradiente de temperatura delante de la interfase sólido-líquido, (S-L). Como se señaló anteriormente, para producir solidificación es necesario sobreenfriar el líquido bajo la temperatura de fusión T_f ; al formarse una cierta cantidad de sólido se expulsa calor latente el cual eleva la temperatura de la interfase S-L produciéndose alguna de las siguientes situaciones:

Crecimiento de los Núcleos

Gradiente positivo de temperatura delante de la interfase S-L

- Cuando se tiene un gradiente de temperatura positivo el calor debe ser extraído por el sólido. El movimiento de la interfase es controlado por la cantidad de calor removido a través del sólido. Además la interfase debe ser isotérmica y moverse con velocidad uniforme. Si una protuberancia de sólido avanza hacia el líquido ésta se encuentra con líquido sobrecalentado y se disuelve. Se produce así un crecimiento con una interfase de forma plana o redondeada, pero sin protuberancias.

Crecimiento de los Núcleos

Gradiente negativo de temperatura delante de la interfase S-L.

- Cuando se tiene un gradiente de temperatura negativo el calor puede ser extraído tanto por el sólido como por el líquido, por lo tanto, el movimiento de la interfase no es controlado por la cantidad de calor removido a través del sólido. Al desencadenarse el proceso de solidificación se desprende calor latente que eleva la temperatura de la interfase S-L, de esta manera es posible que delante de la interfase se genere un gradiente negativo de temperatura. Si una protuberancia sólida avanza, se encontrará con líquido sobreenfriado y ésta tenderá a crecer aún más hacia el interior del líquido. Por lo tanto, la interfase S-L avanzará con protuberancias puntiagudas llamadas dendritas (forma de árbol), de esto se deduce que la interfase plana es inestable en este caso.

Crecimiento de los Núcleos

- El crecimiento de las dendritas no es simplemente el avance de alguna protuberancia en la interfase. Los brazos de las dendritas crecen en ciertas direcciones cristalográficas específicas, determinadas por la estructura cristalográfica de cada metal:

Estructura Cristalina	Dirección de los brazos de dendritas
FCC	$\langle 100 \rangle$
BCC	$\langle 100 \rangle$
HCP	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$